

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302233

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl. C07C211/52
 A01N 33/06
 C07C217/84

(21)Application number : 11-037500 (71)Applicant : NIPPON NOHYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1999 (72)Inventor : TONISHI MASANORI
 KONO EIJI
 NAKAO ISAMI
 SEO AKIRA

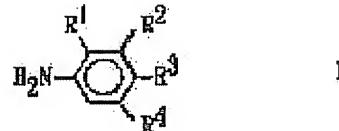
(30)Priority

Priority number : 10 51351 Priority date : 17.02.1998 Priority country : JP

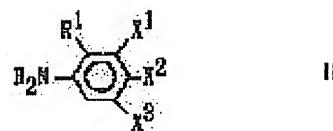
(54) FLUORINE-CONTAINING ANILINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as an intermediate for agrochemicals and chemicals, etc., especially agricultural and horticultural insecticides, etc.



SOLUTION: This compound is represented by formula I (R1 is a halogen, a 1-6C alkyl, a 1-6C alkoxy or the like; R2 to R4 are each H or a 2-6C perfluoroalkyl, with the proviso that R4 is pentafluoroethyl or the like when R1 is F atom and R2 and R3 are each H), e.g. 2-methyl-4-pentafluoroethylaniline. Furthermore, the compound represented by formula I is preferably obtained by reacting an aniline derivative represented by formula II (X1, X2 and X3 are each H, I or Br, with the proviso that X1, X2 and X3 are not simultaneously H) with a perfluoroalkyl iodide such as R2-I in the presence of an activated copper powder and an inert solvent such as N,N-dimethylformamide at a reactional temperature within the range of



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302233

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 07 C 211/52
A 01 N 33/06
C 07 C 217/84

識別記号

F I
C 07 C 211/52
A 01 N 33/06
C 07 C 217/84

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-37500

(22)出願日 平成11年(1999)2月16日

(31)優先権主張番号 特願平10-51351

(32)優先日 平10(1998)2月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000232623
日本農薬株式会社
東京都中央区日本橋1丁目2番5号
(72)発明者 遠西 正範
大阪府堺市北野田296-1-201
(72)発明者 河野 栄司
大阪府羽曳野市善田7-756-2, 302
(72)発明者 中尾 勇美
大阪府河内長野市原町270
(72)発明者 瀬尾 明
和歌山県橋本市紀見ヶ丘2丁目3番19号
(74)代理人 弁理士 萩 經夫 (外2名)

(54)【発明の名称】 含フッ素アニリン化合物

(57)【要約】

【課題】 医薬、農薬及び化学品等の中間体として有用な新規な含フッ素アニリン化合物の提供。

【解決手段】 一般式(I)

【化1】

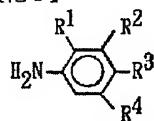


(式中、R¹はハロゲン、C₁-C₆アルキル、C₁-C₆アルキヨキシ、トリフルオロメチル基を示し、R²、R³及びR⁴はH又はC₂-C₆パーカルオロアルキルを示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時にHを示すことはなく、R¹がFを示し、R²及びR⁴がHを示す場合、R³はペンタフルオロエチル又はn-ヘptaフルオロプロピルを除く。)で表される含フッ素アニリン化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式(I)

【化 1】



(I)

(式中、R¹はハロゲン原子、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆アルキコキシ基又はトリフルオロメチル基を示し、R²、R³及びR⁴は水素原子又はC₂-C₆パーフルオロアルキル基を示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時に水素原子を示すことはなく、R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示す場合、R³はペンタフルオロエチル基又はn-ヘプタフルオロプロピル基を除く。)で表される含フッ素アニリン化合物に関するものである。

【請求項 2】 R¹がC₁-C₆アルキル基である請求項1記載の含フッ素アニリン化合物。

【請求項 3】 R¹が塩素原子又は臭素原子である請求項1記載の含フッ素アニリン化合物。

【請求項 4】 R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示し、R³がヘプタフルオロプロパン-2-イル基を示す請求項1記載の含フッ素アニリン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、医薬、農薬及び化成品等の中間体として有用な文献未記載の新規な含フッ素アニリン化合物に関し、特に特願平9-339393号として出願の農園芸用殺虫剤の原料化合物として有用な化合物である。

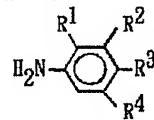
【0002】

【従来の技術】 特開昭63-99046号公報及び特開平6-184065号公報には本発明の含フッ素アニリン化合物と類似のアニリン類がベンゾイル尿素系殺虫剤の中間体として有用であることが記載されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式(I)

【化 2】



(I)

(式中、R¹はハロゲン原子、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆アルキコキシ基又はトリフルオロメチル基を示し、R²、

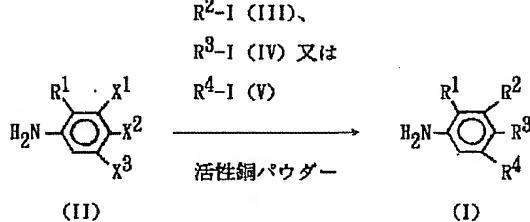
R³及びR⁴は水素原子又はC₂-C₆パーフルオロアルキル基を示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時に水素原子を示すことはなく、R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示す場合、R³はペンタフルオロエチル基又はn-ヘプタフルオロプロピル基を除く。)で表される含フッ素アニリン化合物に関するものである。

【0004】

【発明の実施の形態】 本発明の含フッ素アニリン化合物は、例えば下記に示す製造方法により製造することができる。

【0005】 製造方法 1.

【化 3】



(II)

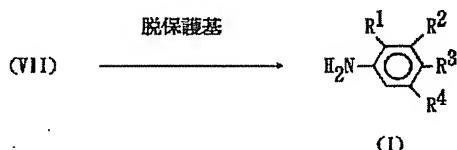
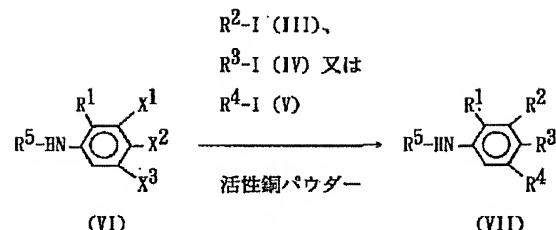
(I)

(式中、X¹、X²及びX³は水素原子、沃素原子又は臭素原子を示す。但し、X¹、X²及びX³は同時に水素原子を示すことはない。R¹、R²、R³及びR⁴は前記に同じ。)

【0006】 一般式(II)で表されるアニリン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化パーフルオロアルキルと反応させることにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。一般式(III)、(IV)又は(V)で表される沃化パーフルオロアルキル及び活性銅パウダーの使用量は一般式(II)で表されるアニリン誘導体に対して通常1～5倍量の範囲から適宜選択して使用すれば良い。本反応で使用する不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しない不活性溶媒であれば良く、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒を使用することができる。反応温度は室温～200℃の範囲で適宜行うことができる。反応終了後、目的物を含む反応系から常法により単離すれば良く、必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の方法により精製することができる。本反応はBuill. Chem. Soc. Jpn., 65, 2141-2144 (1992)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0007】 製造方法 2.

【化 4】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、X¹、X²及びX³は前記に同じくし、R⁵はアシリル基等の保護基を示す。)

【0008】一般式(VI)で表されるアシリルアニリン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(I)II)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化ペーフルオロアルキルと反応させて一般式(VII)で表されるアシリルアニリン誘導体とし、該アシリルアニリン誘導体(VI)I)を単離し、又は単離せずして脱アシリル化反応することにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。

①. 一般式(VI)→一般式(VII)

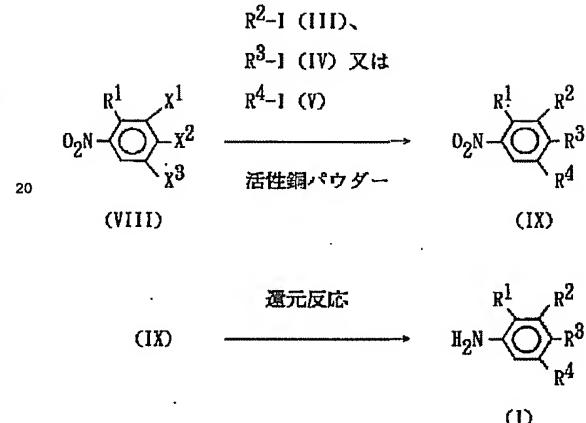
本反応は製造方法1に従って製造することができる。

②. 一般式(VII)→一般式(I)

本反応は、通常酸性条件下で行われ、酸としては、例えば5~35%塩酸水溶液等の鉱酸水溶液が使用され、必要に応じてメタノール、エタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル等の不活性溶媒を併用することができる。反応温度は室温~使用する溶媒の沸点域の範囲で行うことができる。製造方法1と同様に後処理することにより目的物を製造することができる。

【0009】製造方法3.

【化5】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、X¹、X²及びX³は前記に同じ。)

【0010】一般式(VIII)で表されるニトロベンゼン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化ペーフルオロアルキルと反応させて一般式(IX)で表されるニトロベンゼン誘導体とし、該ニトロベンゼン誘導体(IX)を単離し、又は単離せずして還元化反応することにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。

①. 一般式(VIII)→一般式(IX)

本反応は製造方法1に従って製造することができる。

②. 一般式(IX)→一般式(I)

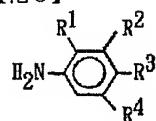
本還元反応は通常、アルコール溶媒中で1~5%の重量比の5%パラジウムカーボン等の触媒存在下に接触水素添加するか、又はエタノール等の溶媒中、塩化第一ズズの塩酸水溶液で還元することにより目的物を製造することができる。本反応は日本化学会誌、1973、2351に記載の方法に準じて製造することができる。

【0011】以下に本発明の一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物の代表例を第1表に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。下表中「」

はイソを示す。

一般式(I)

【化6】



(I)

【0012】

【表1】

第1表

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	物性又は1H-NMR(δ, ppm)
1	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	2.21(s. 3H), 3.84(br. 2H), 6.86(s. 1H), 6.91(d. 1H), 7.15(d. 1H).
2	CH ₃	H	H	1-C ₈ F ₇	
3	CH ₃	H	C ₂ F ₅	H	b. p. 95-105°C/10mmHg
4	CH ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	b. p. 100-110 °C/10mmHg
5	CH ₃	H	n-C ₃ F ₇	H	2.20(s. 3H), 3.9(br. 2H), 6.70(d. 1H), 7.22-7.27(m. 2H).
6	CH ₃	H	n-C ₄ F ₉	H	2.19(s. 3H), 4.2(br. 2H), 6.70(d. 1H), 7.20-7.26(m. 2H).
7	CH ₃	H	CF(CF ₃) -C ₂ F ₅	H	
8	CH ₃	C ₂ F ₅	H	H	2.22(s. 3H), 3.83(br. 2H), 6.86(d. 1H), 6.99(d. 1H), 7.12(t. 1H).
9	CH ₃	i-C ₃ F ₇	H	H	
10	F	H	i-C ₃ F ₇	H	
11	Cl	H	C ₂ F ₅	H	4.4(br. 2H), 6.8(d. 1H), 7.27(dd. 1H), 7.47(d. 1H).

【0013】

【表2】

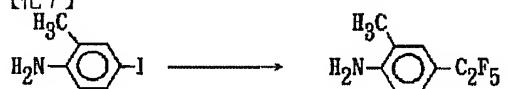
第1表 (続き)

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	物性又は ¹ H-NMR (δ, ppm)
12	Cl	H	i-C ₃ F ₇	H	4.5(br. 2H), 7.41(s. 1H), 7.81(d. 1H), 8.05(d. 1H).
13	Cl	H	n-C ₃ F ₇	H	4.1(br. 2H), 6.83(d. 1H), 7.24(d. 1H), 7.43(s. 1H).
14	Br	H	C ₂ F ₅	H	
15	OCH ₃	H	C ₂ F ₅	H	3.85(br. 2H), 3.93(s. 3H), 6.72(d. 1H), 6.92(s. 1H), 7.03(d. 1H).
16	OCH ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	
17	OC ₂ H ₅	H	i-C ₃ F ₇	H	
18	C ₂ H ₅	H	C ₂ F ₅	H	1.29(t. 3H), 2.52(q. 2H), 3.95(br. 2H), 6.8(d. 1H), 7.2-7.26(m. 2H).
19	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ F ₇	H	
20	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ F ₇	H	
21	n-C ₄ H ₉	H	C ₂ F ₅	H	0.9(t. 3H), 1.4(q. 2H), 1.6(q. 2H), 2.5(t. 2H), 3.95(br. 2H), 6.69(d. 2H), 7.19-7.21(m. 2H).
22	CF ₃	H	C ₂ F ₅	H	4.52(br. 2H), 6.81(d. 1H), 7.48(d. 1H), 7.63(br. 1H).
23	CF ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	

【0014】

【実施例】以下に本発明の代表的な実施例、参考例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例1. 2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリン(化合物No 3)の製造。

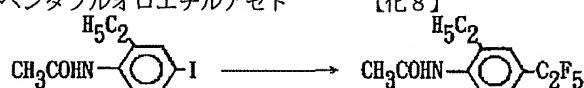
【化7】



物性: b. p. 95-105°C/10mmHg 収率: 87%

【0015】実施例2.

2-1. 2-エチル-4-ペンタフルオロエチルアセト

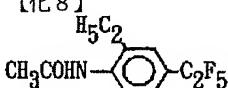


2-エチル-4-ヨードアセトアニリド 4.0 g (0.0138モル)、銅粉 1.8 g、ヨードペンタフルオロエタン 5.1 g 及び DMSO 40m l をオートクレーブに入れ、内温を 120°C に保ちながら 6 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、冰水 200m l 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル 200m l で抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣を減圧蒸留により精製し、目的物 9.8 g を得た。

2-メチル-4-ヨードアニリン 11.7 g (0.05モル)、銅粉 6.4 g、ヨードペンタフルオロエタン 18.5 g 及び DMSO 100m l をオートクレーブに入れ、内温を 120°C に保ちながら 6 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、冰水 500m l 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル 300m l で抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣を減圧蒸留により精製し、目的物 9.8 g を得た。

アニリドの製造。

【化8】



し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 0.7 g (収率: 18%) を得た。

【0016】2-2. 2-エチル-4-ペンタフルオロエチルアニリン(化合物No 18)の製造。

【化9】



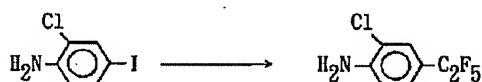
2-エチル-4-ペントフルオロエチルアセトアニリド 0.6 g (2.1ミリモル) を6N塩酸水溶液10m1に加え、2時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を氷冷し、10%水酸化ナトリウム水溶液で

物性: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) : 1.29(t, 3H), 2.52(q, 2H), 3.95(br, 2H), 6.8(d, 1H), 7.2-7.26(m, 2H).

収率: 80%

【0017】実施例3. 2-クロロ-4-ペントフルオロエチルアニリン(化合物No11)の製造。

【化10】



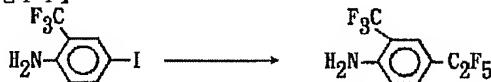
2-クロロ-4-ヨードアニリン 5.0 g (19.7ミリモル)、銅粉 2.8 g、ヨードペントフルオロエタン

物性: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) : 4.4(br, 2H), 6.8(d, 1H), 7.27(dd, 1H), 7.47(d, 1H).

収率: 87%

【0018】実施例4. 2-トリフルオロメチル-4-ペントフルオロエチルアニリン(化合物No22)の製造。

【化11】



2-トリフルオロ-4-ヨードアニリン 6.0 g (2.0モル)、銅粉 2.8 g、ヨードペントフルオロエ

物性: $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm) : 4.52(br, 2H), 6.81(d, 1H), 7.27(dd, 1H), 7.48(d, 1H), 7.63(br, 1H).

収率: 67%

【0019】実施例5. 5-1.2-メチル-4-(ヘプタフルオロプロパン-2-イル)ニトロベンゼンの製造。

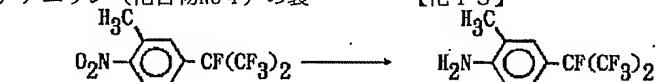
【化12】



4-ヨード-2-メチルニトロベンゼン 12.0 g

物性: b. p. 120-125/10mmHg 収率: 82%

【0020】5-2.2-メチル-4-(ヘプタフルオロプロパン-2-イル)アニリン(化合物No4)の製



2-メチル-4-(ヘプタフルオロプロパン-2-イ

中和し、目的物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮することにより、目的物 0.4 gを得た。

10.0 g 及び DMF 50m1 をオートクレーブに入れ、内温を 135°C に保ちながら 20 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水 200m1 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル 200m1 で抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 4.2 gを得た。

タン 11.1 g 及び DMF 40m1 をオートクレーブに入れ、内温を 135°C に保ちながら 7 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水 200m1 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル 200m1 で抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 3.9 gを得た。

(0.0456モル)、銅粉 11.6 g、2-ヨードヘプタフルオロプロパン 40 g 及び DMF 200m1 をオートクレーブに入れ、内温を 140°C に保ちながら 6 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水 600m1 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物をヘキサン 300m1 で抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、減圧蒸留により精製し、目的物 1.4 gを得た。

ル) ニトロベンゼン 11.4 g (0.0374モル) を

エタノール 6.0 ml に溶解し、該溶液に氷冷下、塩酸 4.0 ml に $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.9. 5 g を溶解した溶液を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、2 時間室温下で反応を行った。反応終了後、反応液を冰水 20.0 ml 中に注ぎ、氷冷下に 40% 水酸化ナトリウム水溶液を加

物性: b. p. 100-110/10 mmHg 収率: 95%

【0021】参考例 1. 3-ブロモ-N¹-(4-ノナフルオロブチル-2-メチルフェニル)-N²-イソプロピルーフタル酸ジアミドの製造（以下参考化合物という）。6-ブロモ-N-イソプロピルーフタル酸イソイミド 0.54 g をテトラヒドロフラン 1.0 ml に溶解し、該溶液に 4-ノナフルオロブチル-2-メチルアニリン 0.65 g を加えて 1 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液の溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をエーテル-n-ヘキサンで洗浄することにより、目的物 1.1 g を得た。

物性: m. p. 190-191°C 収率 94%

$$\text{補正死虫率 (\%)} = \frac{\text{無処理区孵化虫数} - \text{処理区孵化虫数}}{\text{無処理区孵化虫数}} \times 100$$

結果は、参考化合物は 100% の死虫率を示した。

【0023】参考例 3. ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する殺虫試験

参考化合物を有効成分とする薬剤を 500 ppm に希釀した薬液にキャベツ葉片（品種：四季穂）を約 30 秒間浸漬し、風乾後に湿潤滤紙を敷いた直径 9 cm のプラス

えて中和した後、更に均一溶液となるまで 40% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、エーテル 10.0 ml で目的物を抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、減圧蒸留により精製し、目的物 9.8 g を得た。

物性: b. p. 100-110/10 mmHg 収率: 95%

【0022】参考例 2. コナガ (*Plutella xylostella*) に対する殺虫試験

ハクサイの実生にコナガの成虫を放飼して産卵させ、放飼 2 日後に産下卵の付いたハクサイの実生を参考化合物を有効成分とする薬剤を 500 ppm に希釀した薬液に約 30 秒間浸漬し、風乾後に 25°C の恒温室に静置した。薬液浸漬 6 日後に孵化虫数を調査し、下記の式により死虫率を算出し、下記の基準に従って判定を行った。

1 区 3 連制

【数 1】

チックシャーレに入れ、ハスモンヨトウ 3 令幼虫を接種した後、25°C、湿度 70% の恒温室に静置した。接種 4 日後に生死虫数を調査し、参考例 2 に従って死虫率を算出した。1 区 10 頭 3 連制

結果は、参考化合物は 100% の死虫率を示した。